



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-229762

(43)Date of publication of application : 08.10.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/12

(21)Application number : 61-071220

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1986

(72)Inventor : TERAOKA HIROHITO

(54) MANUFACTURE OF ZINC CAN FOR DRY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a zinc can for dry battery having good storage life (corrosion resistance) by cutting a cast ingot mainly comprising zinc in a pellet by a jet of very high pressure water, and forming the zinc pellet in a can by impact extrusion method.

CONSTITUTION: A melted zinc can material mainly comprising zinc is poured in a heat resistant mold comprising graphite having few impurities such as iron and cooled, then the mold is removed to manufacture a rod-like ingot. The ingot is cut in a zinc pellet necessary to make a zinc can for dry battery with a cutter which jets very high pressure water. The zinc pellet is quickly dried and covered with a lubricant such as fine graphite powder, and formed in a zinc can by impact extrusion method. Mixing of harmful metals having an adverse effect on the battery performance is prevented and the zinc can having good corrosion resistance and long storage life can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-229762

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/12

識別記号

庁内整理番号

C-7239-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 乾電池用亜鉛缶の製造方法

⑯ 特 願 昭61-71220

⑰ 出 願 昭61(1986)3月31日

⑱ 発 明 者 寺 岡 浩 仁 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
⑲ 出 願 人 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号

明 細 書

1. 発明の名称

乾電池用亜鉛缶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛を主とする鑄造インゴットを超高圧水を噴射してベレット状に切断し、この亜鉛ベレットを衝撃押し出し法で製缶することを特徴とする乾電池用亜鉛缶の製造方法。

(2) 前記超高圧水の吐出圧力が、1,000～5,000 kgf/cm²であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の乾電池用亜鉛缶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は乾電池用亜鉛缶の製造法に関するもので、亜鉛インゴットを超高圧水を用いてベレット状に切断して製缶する方法に係わるものである。

〔従来の技術〕

マンガン乾電池用の亜鉛缶は、主成分である亜

鉛金属の中に電池の自己放電を防止し貯蔵寿命を長くする目的から、亜鉛地金を溶融して鉛とカドミウムを0.01～0.5%程度通常添加している。このような溶融亜鉛を鑄型に流し、厚さ20mm、幅100mm、長さ300mm程のインゴットに鑄造したのち、鋼鉄製圧延ローラーで繰返し圧延を行い、厚さ4～7mmの長尺状の亜鉛条とする。この亜鉛条を炭素鋼の抜き型プレスにて直径8～20mm程度のベレットに打抜いたのち、鉄鋼製転磨機に入れベレットの打抜きバリを除去する。この打抜いた亜鉛ベレットに押し出し成形時の潤滑剤として黒鉛の微粉末を付着させたのち、これを衝撃押し出し成形機において缶に成形し、マンガン乾電池の負極用亜鉛缶にしている。この亜鉛缶を作る衝撃押し出し法は、前記のように打抜いた亜鉛ベレットを黒鉛微粉末を主とする固形潤滑剤または特殊グリースを潤滑剤として150～200℃程度に加熱して一工程で缶に成形する生産性の高い方法であり、乾電池用亜鉛缶の製造法として広く用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、亜鉛に添加する鉛やカドミウムは電池として用いた場合亜鉛の水素過電圧を高め、自己放電を防止する電池性能上の効果と延性、機械的、化学的性質を向上させる上で有効であるが、工程中の付着や原料亜鉛に含まれる鉄、クロム、銅、バナジウムなどの重金属は、亜鉛缶の腐食及び硬化脆化させる欠点がある。

マンガン乾電池の貯蔵寿命、特に高温貯蔵した場合の自己消耗（自己放電）は、亜鉛缶の腐食が最も大きく影響しており、この腐食を防止する目的で、前述したように亜鉛缶に微量の鉛やカドミウムを添加する他に、さらに電池製造時に正極合剤や電解液中に昇汞を加え、亜鉛缶の表面をアマルガム化することにより、水素過電圧を高めている。しかし、貯蔵時においては他の電池たとえば二酸化マンガン／リチウム電池と比較すると自己放電率は大である欠点を有している。

この亜鉛の自己放電を起こす原因を詳細に検討した結果、亜鉛缶の表面に存在する微量の鉄やク

ロム等の、亜鉛より電位が貴な重金属であることが判明した。この重金属の付着経路を更に詳細に検討調査したところ、それは製缶工程までに至る亜鉛インゴットから亜鉛条を作る圧延工程と、さらにベレットを作る打抜き工程における加工機械により付着する極く微量の金属であることが判明した。この欠点を防止するため、亜鉛インゴットの圧延と圧延した亜鉛条からのベレット打抜きとを行わずに、他の方法によって亜鉛缶を作製し、貯蔵性能（耐食性）に富んだ乾電池用亜鉛缶を提供しようというものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は棒状の亜鉛インゴットを作製し、超高压水の噴射装置を備えた切断機を用いて亜鉛インゴットから亜鉛ベレットを切出し製缶する方法である。具体的には、鉄等の不純物が少ない黒鉛等からなる耐熱性鋳型に亜鉛を主とした亜鉛缶の材料である溶湯を注入し、冷却したのち鋳型をはずし棒状のインゴットを製作する。次にこの棒状インゴットを乾電池用亜鉛缶に成形する必要量を超

高压水を噴射する切断機を用いて切断し、亜鉛ベレットを作製する。この切断したベレットは迅速な乾燥を行い、ベレットの表面に例えば黒鉛微粉等の潤滑性に優れたものを十分まぶして付着させたのち、衝撃押し出し方式にて亜鉛缶に製作し、缶の高さを一定に裁断する作業を経て、乾電池用亜鉛缶とする。

〔作 用〕

このように製造した亜鉛缶は、重金属の溶出の心配がない鋳型を用いて作製し、インゴットを全く金属の接触ない、すなわち超高压水により棒状のインゴットを所定のベレット状に切断するもので、製造したベレットは重金属による汚染がなく、しかも作業上では熱変形や振動粉塵を生ずることがないものである。

ここで用いる超高压水はホース先端のノズルの細孔から超高压水を噴射して、亜鉛インゴットをベレット状に切断できるもので、吐出圧力は $1,000 \sim 5,000 \text{ kgf/cm}^2$ 、吐出流量 $1.0 \sim 10 \text{ l/min.}$ 、切断速度 $0.1 \sim 10$

m/min. であることが好ましい。

なお超高压水の吐出圧力は $1,000 \text{ kgf/cm}^2$ 以下では円柱状の亜鉛インゴットを十分に切断できないこと、また $5,000 \text{ kgf/cm}^2$ 以上では超高压水を多量に使用することになるため、経済性の観点から $5,000 \text{ kgf/cm}^2$ 以下で吐出流量をできるだけ小さくすることがよいからである。

また超高压水の噴射材には水を使用することが一般的であるが、乾電池性能上有害でない高沸点の有機溶媒を使用することも可能である。また水などの噴射材に研磨材を加えて切断力を向上させることも可能である。

さらに本発明超高压水による切断機によれば、亜鉛条の打抜き後に見られる亜鉛ベレット表面のバリや凹凸をなくす転磨工程を省略でき、作業上問題のある打抜き時の振動や粉塵などの問題も解決する。また亜鉛条の打抜き無駄もなくすることができる。さらにレーザー照射などを利用して亜鉛インゴットをベレット状に切断するなどの方法に比べ、熱変形がないなどの特徴を有し、優れた乾

電池用亜鉛ペレットを作製するものである。さらには迅速な切断も可能となる。

なお切断したペレットは水を用いるので切断した後、亜鉛に悪影響を及ぼさないよう迅速な乾燥が必要である。

〔実施例〕

亜鉛99.99%に対し、鉛0.10%、インジウム0.02%含む500℃に融解した溶湯を内径φ12mmの高純度黒鉛からなる縦型鑄型に注入してインゴットを鑄造した。この約φ12mmの円柱状インゴットに吐出圧力3,500kgf/cm²、吐出流量10ℓ/min.、切断速度1m/min.の超高压水をノズルの細孔から噴射して長さ7mmに裁断し付着水を空気乾燥機で乾燥後、100kg単位で回転バレルに入れ、純度99.5%以上の3～5μmの粒度を主体とする鱗状黒鉛1kgと共に転磨を行った後、衝撃押し出し機にて単3形亜鉛缶を製作し、この亜鉛缶を用いて通常の方法に従って単3形電池を製作した。

この実験例で示したように、亜鉛ペレットの製

造は従来方法のようなローラーによる圧延や金型による打抜き等のような金属との圧接工程が全くないため、亜鉛ペレット表面が機械によって汚染されることがなくなるのである。そこで同一溶融亜鉛原料から作製したインゴットを用い、本発明方法で作った本発明ペレット(a)と従来方法による従来ペレット(b)との鉄分量の分析測定結果を表1に示した。

表1

本発明ペレット(a)	0.043 mg/100 cm ²
従来品ペレット(b)	0.267 mg/100 cm ²

この表から本発明ペレット(a)の鉄分は従来品ペレット(b)と比較して1/5以下の微量しか検出されず、従来方法に比較して大幅に効果があることが判る。

また単3型マンガン乾電池を用いて、本発明方法の亜鉛缶で作った電池の本発明品[A]と、従来法により作った亜鉛缶を用いて作製した電池の

従来品[B]とを、各々30個について20℃、10Ωで連続放電を行ったときの持続時間を測定し、その平均値を初度を100としたときの相対値を表2に示した。

表2

	初期 特性	60℃ 20日	60℃ 40日	60℃ 60日
本発明品[A]	100	98	95	91
従来品[B]	100	90	85	72

この結果から明らかなように本発明品[A]の電池は、従来品[B]より高温で貯蔵した場合の放電寿命と劣化率が非常に少ないことが明らかである。このことはまた双方の貯蔵時の電池を分解し、亜鉛缶の表面状態を観察した結果においても本発明品[A]の亜鉛缶内の表面は非常に均一できれいであるのに対し、従来品[B]の亜鉛缶内表面は自己放電が進み腐食を示す黒色の斑点が点在している。また亜鉛の自己放電による点腐食も

みられた。

〔発明の効果〕

以上のように本発明の、乾電池用亜鉛缶の製造方法によれば、超高压水を噴射して切断した亜鉛ペレットを、生産性の高い衝撃押し出し法で亜鉛缶に加工するので、亜鉛缶を作る圧延工程と亜鉛缶を打抜く工程、打抜いたペレットのバリを落す転磨工程等の機械工程を省略でき、乾電池性能に多大な悪影響を及ぼす金属の混入がなく、本発明方法による亜鉛缶を用いた乾電池は、耐食性に優れた長期保存に耐えるものである。

特許出願人 東芝電池株式会社
代表者 須藤 悟朗

